

100003702173
PCT/PTO 02 SEP 2004
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP0312175

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 APR 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 09 420.9

Anmeldetag:

05. März 2002

Anmelder/Inhaber:

Ticon GmbH,
Kelsterbach/DE

Bezeichnung:

Langfaserverstärkte thermoplastische
Kunststoffstrukturen

IPC:

C 08 J, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wassmaier
Wassmaier

BEST AVAILABLE COPY

Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstrukturen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstrukturen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

10

Thermoplastische Kunststoffe sind kostengünstige Werkstoffe mit einem geringen spezifischen Gewicht, guter Schmelzbarkeit sowie Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Diese werden daher vielfach in Bereichen, wie allgemeine Haushaltsartikel, elektrischen und elektronischen Teilen verwendet.

15

Es war bekannt, zur Verbesserung der Festigkeit eines thermoplastischen Kunststoffes, diesen mit einer Verstärkungsfasern wie Glasfaser zu mischen. Gewöhnlich wurde eine faserverstärkte thermoplastische Kunststoffzusammensetzung erhalten, in dem ein Kunststoff mit kurzen Verstärkungsfasern gemischt wurde und dann das Gemisch in einem Extruder extrudiert wurde. Dieses Verfahren weist jedoch den Nachteil auf, daß die Fasern beim Mahlen im Extruder brechen. Es können mit diesem Verfahren keine Formkörper erhalten werden, die die gewünschte höhere mechanische Festigkeit aufweisen.

20

Es war auch bekannt, einen thermoplastischen Kunststoff mit langen Fasern zu verstärken, wobei die Eigenschaft der Verstärkungsfasern auf den zu mischenden Kunststoff angewendet werden. Solch eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur kann zum Beispiel erhalten werden, in dem eine kontinuierlich abgewickelte Verstärkungsfasern in eine Emulsion oder eine Lösung eines Kunststoffes oder in eine Kunststoffschmelze getaucht wird. Der langfaserverstärkte Kunststoff zeigt verglichen mit dem vorstehend beschriebenen kurzfaserverstärkten Kunststoff gute mechanische Eigenschaften.

25

30

Da beispielsweise in der Automobilindustrie und ähnlichen Bereichen noch höhere Schlagzähigkeit gefordert wird, können übliche langfaserverstärkte Kunststoffe dieses Erfordernis nicht erfüllen.

Aus US-A 5,409,763 ist eine stabförmige langfaserverstärkte Polyolefin-Struktur mit einer Länge von mindestens 3 mm bekannt, welche hergestellt wird durch Mischen von 100 Gewichtsteilen einer Kunststoffkomponente umfassend 99 bis 50 Gewichtsteile eines Polyolefin-Kunststoffes und 1 bis 50 Gewichtsteile eines Polyamid-Kunststoffes mit 10 bis 200 Gewichtsteilen einer Verstärkungsfaser. Die Verstärkungsfaser hat die gleiche Länge wie die Struktur und ist im wesentlichen parallel zur Längsrichtung angeordnet. Weiter ist daraus ein Gegenstand bekannt, der aus einem solchen stabförmigen langfaserverstärkten Polyolefin-Kunststoff geformt ist. Die Verstärkungsfaser ist im Polyamid mit einer durchschnittlichen Faserlänge von mindestens 1 mm dispergiert, wobei sich der Polyolefin-Kunststoff sowie der Polyamid-Kunststoff durchdringen, um eine vernetzte Dispersion zu formen.

Wenn der Anteil an Verstärkungsfaser weniger als 10 Gewichtsteile beträgt, wird nur ein geringer Verstärkungseffekt durch die Faser erreicht. Wenn der Anteil an Verstärkungsfaser 200 Gewichtsteile übersteigt, wird die Herstellung der stabförmigen Struktur erschwert oder die Fähigkeit zur Verarbeitung zu einem Formkörper erheblich verschlechtert.

Es sind Zusammensetzungen aus Polyolefin-Kunststoff, Polyamid-Kunststoff, modifiziertes Polyolefin und Glasfaser aus dem Stand der Technik bekannt. Diese Zusammensetzungen werden unter anderem in JP-A 03126740, JP-A 03124748, GB-A 2225584, JP-A 02107664, JP-A 01087656, JP-A 01066268, JP-A 63305148, JP-B 06018929, JP-A 60104136, JP-B 61026939, JP-A 56030451, JP-A 6322266, JP-A 7053861 und JP-A 6234896 beschrieben.

Für viele Anwendungen wird eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoff Struktur gefordert. Die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoff Struktur wird zur Stabilisierung gegen Oxidation und UV-Bestrahlung sowie zur Einfärbung meist mit mindestens einem Additiv versetzt. Die Zugabe von mindestens einem Additiv, wie Farbstoff und/oder Pigment auch in kleinen Mengen hat auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes teilweise erhebliche Auswirkungen: so wird bei vielen thermoplastischen Kunststoff Strukturen als Farbpigment TiO_2 eingesetzt.

TiO₂ ist als Farbpigment bei langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstrukturen jedoch wenig geeignet, da die mechanischen Eigenschaften durch den Zusatz von TiO₂ verschlechtert werden, was weitere Probleme bei besonders hohen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften mit sich bringt.

Der Einfluß der Verstärkungsfasern auf die Eigenschaften der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstruktur wird durch die Anbindung des Zusatzstoffes an die Kunststoffmatrix beeinflußt. Oft sind daher manche Verstärkungsfasern nicht für alle Kunststoffe geeignet, die Oberflächen der Verstärkungsfasern werden modifiziert oder sie werden mit Schichten versehen, die eine verbesserte Anbindung an die Kunststoffmatrix bewirken. Dabei werden die Verstärkungsfasern mit Schichten überzogen, diese Fasern nach Trocknung der Schichte in das geschmolzene Polymer eingearbeitet. Diese Vorgehensweise ist jedoch bei gestiegenen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften oft nicht ausreichend. Daher wird nach Mitteln gesucht, die die Anbindung der Verstärkungsfasern an die Matrix weiter verbessern.

JP 09176443 beschreibt daher die Verwendung von Orthoborsäure zusammen mit faserförmigen Verstärkungstoffen als Zusatz, so daß ein Material mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

EP 765910 beschreibt die Verwendung von Borsäuren mit anorganischen Füllstoffen, wobei Polyacetal als thermoplastischer Kunststoff verwendet wird, so daß Formkörper mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Die Borsäure bewirkt einen teilweisen Angriff und Schädigung des Kunststoffes, so daß reaktive Gruppen entstehen, die mit der Oberfläche des anorganischen

Füllstoffes reagieren. Nachteilig bei der Verwendung von Borsäure ist jedoch, daß Polyacetal durch Borsäure –wie von jeder anderen Brönsted-Säure- zumindest teilweise zersetzt wird, so daß zumindest ein Teil des Gewinnes in der mechanischen Stabilität durch den Abbau des Polymers verloren geht. Außerdem werden durch den Abbau die Beständigkeit des Kunststoffs sowie die

Formaldehydemission erhöht und der vorteilhafte Effekt ist in seinem Ausmaß stark von der Art der verwendeten Füllstoffe und deren Oberflächenbehandlung bzw. der verwendeten Schichte abhängig.

Es bestand daher die Aufgabe darin, Verbindungen aufzufinden, deren Zusatz eine verbesserte Anbindung von Verstärkungsfasern an die thermoplastische Kunststoffmatrix, jedoch eine verringerte Schädigung des Kunststoffes bewirkt und damit eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoff Struktur mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, bereitzustellen, die eine geringere Zersetzung des thermoplastischen Kunststoffes, höhere Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, geringere Formaldehydemission, hohe Festigkeit, Schlagzähigkeit, hohe Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit und bessere Beständigkeit bei Medienkontakt aufweist, und wobei die Wirkung unabhängig von der Fasertyp / Schlichte ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur enthaltend 0,00001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Matrixpolymeren und der Oberfläche der Verstärkungsfasern katalysiert, der das Element Bor nicht enthält und keine

Brönsted-Säure ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur enthaltend

20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines thermoplastischen Kunststoffes;

10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfasern,

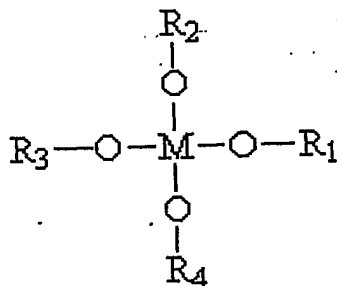
0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% eines Katalysators, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

Eine derartige langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur weist eine hohe Festigkeit, ausgezeichnete Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit auf.

Als Katalysatoren gemäß der Erfindung eingesetzt werden können prinzipiell alle Verbindungen, die eine chemische Reaktion zwischen dem Matrixpolymeren und der Oberfläche der Verstärkungsfasern katalysieren, die das Element Bor nicht enthalten und keine Brönsted-Säure sind. Dies sind Verbindungen, die auch als Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden können. Vorteilhaft sind dies Lewis-Säuren, die jedoch keine Brönsted-Säuren sein dürfen. Diese Verbindungen werden gemäß der Erfindung eingesetzt in Mengen von 0,00001 bis 0,5 Gew.-%, vorteilhaft

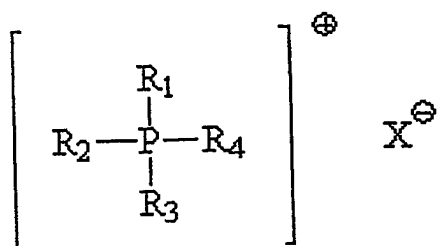
von 0,0005 bis 0,03 Gew.-% und besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,01 Gew.-%, insbesondere von 0,0007 bis 0,005 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstruktur.

- Beispiele für geeignete Katalysatoren sind MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , R_4NX , R_4PX , wobei X ein Halogenatom (I, Br, Cl, F, OR, R sein kann, R bedeutet Alkyl oder Aryl. Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden. Weitere, besonders vorteilhafte Katalysatoren sind außerdem Phosphoniumsalze, Phosphane, Ammoniumsalze, Sulfoniumsalze, Titanate, Zirconate und deren Mischungen. Titanate und Zirconate sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



- wobei M Titan oder Zirkonium bedeutet und R_1 , R_2 , R_3 und R_4 organische Reste sind, die gleich oder verschieden sein können. Die Reste R_1 bis R_4 können im Einzelnen sein: Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, 12-Methylstearyl, 12-Ethylstearyl; aromatische Gruppen wie Benzyl und substituierte Benzylgruppen, wie zum Beispiel Gruppen, die abgeleitet sind von Benzylhalogeniden, Benzhydrylhalogeniden, Tritylhalogenide, α -Halo- α -phenylalkyl, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, wie 1-halo-1-phenyloctadecan; substituierte Benzylgruppen wie ortho- meta- und para-Chlorbenzylhalogenide, para-Methoxybenzylhalogenide, ortho- meta- und para-Nitrilbenzylhalogenide sowie ortho- meta- und para-Alkylbenzylhalogenide, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält; kondensierte aromatische Reste, die beispielsweise abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-Halomethylantracen und 9-Halomethylphenanthren.

- Als Titanate oder Zirconate vorteilhaft eingesetzt werden können Tetraalkyltitanate und -zirconate, wobei die R₁ bis R₄ gleich oder verschieden sein können und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhaft 2 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen. Niedere Tetraalkyltitanate und -zirconate, wie beispielsweise Titanetetramethoxid, sind oft flüchtig, daher ist den weniger flüchtigen höheren Homologen wie Titanetetrautoxid meist der Vorzug zu geben. Vorteilhaft einsetzbar sind Titanetetrautoxid, Zirconetetrautoxid, Tetrapentyltitanat, Tetrapentylzirconat, Tetrahexyltitanat, Tetrahexylzirconat, Tetraisobutyltitanat, Tetraisobutylzirconat, Tetra-tert.-butyltitanat, Tetra-tert.-butylzirconat, Triethyl-tert.-butyltitanat, Triethyl-tert.-butylzirconat und ähnliche Verbindungen. Vorteilhaft eingesetzt werden diese Titanate in Mengen von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, besonders vorteilhaft von etwa 0,001 bis 0,4 Gew.-%, ganz besonders vorteilhaft von 0,002 bis 0,008, insbesondere von 0,004 bis 0,006 Gew.-%.
- Besonders vorteilhaft einsetzbar als Katalysator gemäß der Erfindung sind Phosphoniumsalze. Phosphoniumsalze gemäß der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

20

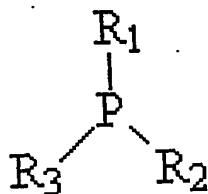
- wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder unterschiedlich sind und eine Gruppe enthalten, die ausgewählt ist aus a) linearen oder verzweigten aliphatischen, Aryl- oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten oder Fluorkohlenwasserstoffresten oder anderen Halogenkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; b) Alkyl- oder Alkylestergruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen; c) alkoxylierte Gruppen enthaltend 1 bis 80 Kohlenstoffatome; d) Amidgruppen; e) Oxazolidingruppen; f) Allyl-, Vinyl-, oder andere Alkenyl- oder Alkynylgruppen enthaltend reaktive Mehrfachbindungen; g) Wasserstoff; und wobei X⁻ ein Anion enthält, vorzugsweise

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Iodid, Bromid, Methylsulfat, insbesondere Chlorid oder Bromid.

Als Beispiele für Gruppen, die als R₁ bis R₄ einsetzbar sind seien genannt:

- 5 gesättigte lineare und verzweigte Alkylgruppen wie Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, 12-Methylstearyl, 12-Ethylstearyl; aromatische Gruppen wie Phenyl, Benzyl und substituierte Benzylgruppen, wie zum Beispiel Gruppen, die abgeleitet sind von Benzylhalogeniden, Benzhydrylhalogeniden, Tritylhalogenide, α -Halo- α -phenylalkyl, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, wie 1-halo-1-phenyloctadecan; substituierte
- 10 Benzylgruppen wie ortho- meta- und para-Chlorbenzylhalogenide, para-Methoxybenzylhalogenide, ortho- meta- und para-Nitrilobenzylhalogenide sowie ortho- meta- und para-Alkylbenzylhalogenide, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält; kondensierte aromatische Reste, die beispielsweise abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-Halomethylantracen und 9-
- 15 Halomethylphenanthren, wobei als Halogengruppe Chlor, Brom oder auch jede andere Gruppe einsetzbar ist, die bei einem nukleophilen Angriff als Abgangsgruppe fungiert, so daß das Nukleophil die Abgangsgruppe am aromatischen Rest ersetzt. Beispiele weiterer aromatischer Gruppen enthalten Phenyl- und substituierte Phenylgruppen, N-Alkyl- und N,N-Dialkylaniline, wobei die Alkylgruppen 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten; ortho- meta- und para-Nitrophenyl, ortho- meta- und
- 20 para-Alkylphenyl, wobei die Alkylgruppe 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält; 2-, 3- und 4-Halophenyl, wobei die Halogengruppe definiert ist als Chlor, Brom, Iod, und 2-, 3-, und 4-Carboxyphenyl und deren Ester, wobei die Alkoholkomponente des Esters abgeleitet ist von einem Alkylalkohol dessen Alkylgruppe 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, insbesondere Ethyl, Methyl, Propyl, Butyl, oder abgeleitet
- 25 ist von Phenol oder einem Aralkylalkohol wie Benzylalkohol; von kondensierten Aromaten abgeleitete Gruppen wie Naphthyl, Anthracenyl und Phenanthrenyl. Beispiele besonders bevorzugter Phosphoniumsalze sind
- 30 (1-Acetylamino-2-Phenyl-vinyl)-triphenyl-phosphoniumperchlorat, (1-Benzoylamino-2,2-bis-(4-CL-phenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-phosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-phenylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-

- dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino -2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumiodid, (1- Benzoylamino -2-(4-chlorphenyl)-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-(4-CL- phenylsulfanyl)-vinyl)- triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-(4-nitrophenyl)-vinyl) triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-chlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino -2-CL-2-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Dimethylbehenylphosphoniumchlorid, Trimethyldodecylphosphoniumchlorid, Trimethyloctadecylphosphoniumchlorid, Trimethylhexadecylphosphoniumchlorid,
- 10 Tetrabutylphosphoniumchlorid, Stearyltributylphosphoniumchlorid Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Dimethylbehenylphosphoniumbromid, Trimethyldodecylphosphoniumbromid, Trimethyloctadecylphosphoniumbromid Trimethylhexadecylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphonium-bromid. Ganz besonders
- 15 bevorzugte Phosphoniumsalze tragen als mindestens einen der Reste R1 bis R4 einen Arylrest, vorteilhaft mindestens einen Phenylrest, wie zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumbromid. Insbesondere bevorzugte Phosphoniumsalze enthalten als Reste R1 bis R4 sowohl aromatische als auch aliphatische Reste, insbesondere drei Arylreste,
- 20 beispielsweise Phenylreste. Beispiele für diese letztgenannte Gruppe sind Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumbromid.
- Weitere geeignete Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, leicht erhältlich und beispielsweise unter <http://www.sigma-aldrich.com> zu finden.
- Ebenfalls einsetzbar als Katalysator sind die analog zu Formel II definierten
- 25 Ammonium- und Sulfoniumsalze sowie Phosphane. Phosphane sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIa



IIa

wobei die Reste R_1 bis R_3 gleich oder verschieden sein können und analog zu den Resten R_1 bis R_4 der in Formel II dargestellten Phosphoniumsalze definiert sind.

Besonders vorteilhaft ist Triphenylphosphan, $P(C_6H_5)_3$.

- 5 Die Ammonium- und Sulfoniumsalze, Phosphane sowie insbesondere die Phosphoniumsalze können vorteilhaft in Mengen von 0,00001 Gew.-% bis 0,03 Gew.-%, besonders vorteilhaft von 0,0005 Gew.-% bis 0,025 Gew.-%, ganz besonders vorteilhaft von 0,0007 Gew.-% bis 0,005 Gew.-% eingesetzt werden. Vorteilhaft ist weiter die Verwendung von 0,00001 Gew.-% bis weniger als 0,003 Gew.-%, besonders vorteilhaft bis weniger als 0,001 Gew.-%, insbesondere von
- 10 0,0005 Gew.-% bis 0,02 Gew.-%. Da bei sehr geringen Konzentrationen die Durchmischung und homogene Verteilung jedoch schwieriger wird (meist bei Mengen deutlich unterhalb von 5 ppm), werden diese Verbindungen jedoch meist in Mengen von 0,001 bis 0,003 Gew.-% verwendet.

15

Als Matrixpolymer verwendbar sind thermoplastische Polymere.

- Der Begriff thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung schließt grundsätzlich alle bekannten, synthetischen, natürlichen und modifizierten natürlichen Polymere
- 20 ein, die sich durch Schmelzextrusion verarbeiten lassen. Beispielhaft seien genannt:

Polylactone wie Poly(pivalolacton), Poly(caprolacton) und ähnliche;

Polyurethane wie die Polymerisationsprodukte der Diisocyanate wie zum Beispiel

1,5-Naphthalin-diisocyanat; p-Phenylen-diisocyanat, m-Phenylen-diisocyanat, 2,4-

- 25 Toluyl-diisocyanat, 2,6-Toluylene-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyl-diisocyanat, 4,4'-Diphenylisopropyliden-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethan-diisocyanat,

3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyl-diisocyanat, Dianisidin-diisocyanat, Toluidin-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,6-Hexamethylene-diisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat und ähnlichen mit langkettigen Diolen wie Poly(tetramethylen adipat), Poly(ethylen adipat), Poly(1,4-butylen adipat), Poly(ethylen succinat), Poly(2,3-butylen succinat), Polyether diole und/oder einem oder mehreren Diolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder ein Polydiol wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und/oder Tetraethylenglykol und ähnliche;

10 Polycarbonate wie Poly[methan bis(4-phenyl) carbonat], Poly[1,1-ether bis(4-phenyl) carbonat], Poly[diphenylmethan bis(4-phenyl)carbonat], Poly[1,1-cyclohexan bis(4-phenyl) carbonat] und ähnliche;

15 Polysulfone wie das Reaktionsprodukt des Natriumsalzes des 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl) propans oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylethers mit 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon und ähnliche;

20 Polyether, Polyketone und Polyetherketone wie Polymerisationsprodukte des Hydrochinons, des 4,4'-Dihydroxybiphenyls, des 4,4'-Dihydroxybenzophenons oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons mit dihalogenierten, insbesondere difluorierten oder dichlorierten aromatischen Verbindungen vom Typ 4,4'-Di-halo-diphenylsulfon, 4,4'-Di-halo-dibenzophenon, Bis-4,4'-di-halobezoyl-benzol, 4,4'-Di-halo-biphenyl und ähnliche;

25 Polyamide wie Poly(4-amino butanoat), Poly(hexamethylen adipamid), Poly(6-aminohexanoat), Poly(m-xylylen adipamid), Poly(p-xylylen sebacamid), Poly(2,2,2-trimethyl hexamethylen terephthalamid), Poly(metaphenylen isophthalamid) (NOMEX), Poly(p-phenylen terephthalamid) (KEVLAR), und ähnliche;

30 Polyester wie Poly(ethylen acetat), Poly(ethylen-1,5-naphthalat), Poly(1,4-cyclohexandimethylen terephthalat), Poly(ethylen oxybenzoat) (A-TELL), Poly(parahydroxy benzoat) (EKONOL), Poly(1,4-cyclohexyliden-dimethylen

terephthalat) (KODEL) (cis)Poly(1,4-cyclohexyliden-dimethylen terephthalat) (Kodel), Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und ähnliche

5 Poly(arylenoxide) wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen oxid), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen oxid) und ähnliche

10 Flüssigkristalline Polymere wie die Polykondensationsprodukte aus der Gruppe der Monomeren, die besteht aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Napthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4-Aminophenol und ähnliche.

Poly(arylene sulfide) wie Poly(phenylensulfid), Poly(phenylen-sulfid-keton), Poly(phenylen-sulfid-sulfon) und ähnliche;

15

Polyetherimide;

Vinyl Polymere und ihre Copolymere wie Polyvinyl acetat, Polyvinyl chlorid; Polyvinylbutyral, Polyvinyliden chlorid, Ethylen-vinyl acetat Copolymere und

20 ähnliche;

25 Polyacryl-derivate, Polyacrylat und seine Copolymere wie Polyethylacrylat, Poly(n-butyl acrylat), Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Poly(n-butyl methacrylat), Poly(n-propyl methacrylat), Polyacrylnitril, wasserunlösliche Ethylen-Acrylsäure Copolymere, wasserunlösliche Ethylen-Vinyl Alkohol Copolymere, Acrylnitril-Copolymere, Methylmethacrylat-Styrol Copolymere, Ethylen-Ethylacrylat Copolymere, Acryl-Butadien-Styrol Copolymere und ähnliche;

30 Polyolefine wie Low Density Poly(ethylen), Poly(propylen), chloriertes Low Density Poly(ethylen), Poly(4-methyl-1-penten), Poly(ethylen), Poly(styrol), und ähnliche;

Wasserunlösliche Ionomere; Poly(epichlorhydrin);

Furan Polymer wie Poly(furan);

- 5 Zelluloseester wie Zelluloseacetat, Zelluloseacetat-butyrat, Zellulosepropionat und ähnliche;

Silicone wie Poly(dimethyl siloxan), Poly(dimethyl siloxan-co-phenylmethyl siloxan), und ähnliche;

10

Protein Thermoplasten;

sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

15

Thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung umfassen auch thermoplastische Elastomere, die sich beispielsweise von einem oder mehreren der folgenden Polymere ableiten:

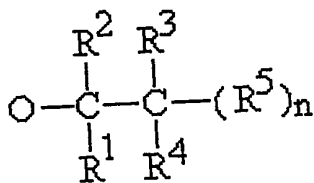
- 20 Bromierter Butyl Kautschuk, Chlorierter Butyl Kautschuk, Polyurethan-Elastomere, Fluorelastomere, Polyester-elastomere, Polyvinylchlorid, Butadiene/Acrylnitril-Elastomere, Silicon-Elastomere, Poly(butadien), Poly(isobutylen), Ethylene-propylen-Copolymere, Ethylen-propylen-dien- Terpolymere, sulfonierte Ethylen-Propylen-Dien Terpolymere, Poly(chloropren), Poly(2,3-dimethylbutadien), Poly(butadiene-pentadiene), chlorsulfonierte Poly(ethylen), Poly(sulfid)-Elastomere,
- 25 Blockcopolymere, aufgebaut aus Segmenten amorpher oder (teil)kristalliner Blöcke wie Poly(styrol), Poly(vinyl-toluol), Poly(t-butyl styrol), Polyester und ähnliche und-elastomeren Blöcke wie Poly(butadien), Poly(isopren), Ethylene-Propylen-Copolymere, Ethylene-Butylen-Copolymere, Ethylen-Isopren-Copolymere und deren hydrierte Abkömmlinge wie zum Beispiel SEBS, SEPS, SEEPS, und auch hydrierte
- 30 Ethylen-Isopren-Copolymere mit erhöhtem Anteil an 1, 2-verknüpften Isopren, Polyether und ähnliche, wie zum Beispiel die von Kraton Polymers unter dem Handelsnamen KRATON® vertriebenen Produkte.

- Besonders vorteilhaft einsetzbare thermoplastische Polymere sind solche, die funktionelle Gruppen enthalten, die Umesterungsreaktionen eingehen können. Dabei können diese funktionellen Gruppen Endgruppen der Polymerhauptkette oder einer Seitengruppe sein oder aber in der Polymerhauptkette liegen. Es können auch vorteilhaft Blockcopolymere eingesetzt werden, die Blöcke enthalten, die derartige funktionelle Gruppen enthalten. Ebenso vorteilhaft einsetzbar sind Graft-Copolymere, bei denen sich die funktionellen Gruppen, die Umesterungsreaktionen eingehen in einer Seitenkette befinden; insbesondere sind dies modifizierte Polyolefine, insbesondere modifiziertes Polyethylen oder modifiziertes Polypropylen.
- Das modifizierte Polyolefin enthält mindestens eine der folgenden Gruppen wie Carboxyl-, Carboxylanhydrid-, Metacarboxylat-, Carboxylester-, Imino-, Amino- oder Epoxygruppe mit vorteilhaft 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Beispiele für den modifizierten Polyolefin-Kunststoff umfassen modifizierte Polyolefin Copolymere oder gepfropfte Copolymere, die hergestellt werden in dem chemisch folgende beispielhaft aufgeführte Verbindungen, wie Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Zitronensäureanhydrid, N-Phenylmaleimid, N-Cyclohexylmaleinimid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylvinylbenzoat, N-[4-(2,3-epoxpropoxy)-3,5-dimethylbenzyl]acrylamid (AXE), Alkylmethacrylate und/oder Derivate davon in Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen oder Ethylen/Propylen-Copolymere und in Polyamid gepfropfte Polyolefine eingeführt werden. Das modifizierte Polyolefin ist im Polymerisationsgrad nicht beschränkt, es kann auch ein Oligomer sein. Besonders bevorzugte modifizierte Polyolefine sind
- Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen,
 - Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen,
 - Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polypropylen-Copolymer,
 - Fumarsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen,
 - Fumarsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen,
 - Fumarsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polypropylen-Copolymer,
 - Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polyethylen,
 - Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polypropylen,
 - AXE-modifiziertes Polyethylen,
 - AXE-modifiziertes Polypropylen und

Polyamid gefropfte Polyolefine.

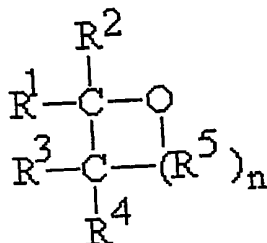
- Ganz besonders vorteilhaft einsetzbar sind Polymere, die durch Umesterungsreaktionen erhältlich sind, oder deren wiederkehrende Einheit mindestens eine Gruppe enthält, die eine Umesterungsreaktion oder eine ähnliche Reaktion eingehen kann. Eine der Umesterungsreaktion ähnliche Reaktion ist eine Reaktion zwischen dem Polymer und der Verstärkungsfaser bzw. der Oberfläche oder Schlichte der Verstärkungsfaser, die durch einen Katalysator gemäß der Erfindung katalysiert wird. Derartige Polymere sind insbesondere Poly(meth)acrylate, also durch Polymerisation von Estern und/oder Amiden der Acrylsäure oder Methacrylsäure erhältliche Polymere sowie deren Copolymere. Weitere derartige Polymere sind Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Polyether und Polythioether wie beispielsweise Polyacetale, Polyphenylenoxide und Polyarylsulfide.
- Die besonders vorteilhaft einsetzbaren thermoplastischen Polymere, die funktionelle Gruppen enthalten, die Umesterungsreaktionen eingehen können, lassen sich vorteilhaft in Mischung mit Polymeren einsetzen, die keine funktionellen Gruppen enthalten, die Umesterungsreaktionen eingehen können, so daß deren Anbindung an die Verstärkungsfaser verbessert wird. Vorteilhaft einsetzbar zur Herstellung von beispielsweise langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstrukturen unter Verwendung von Polypropylen ist daher der Zusatz mindestens eines modifizierten Polyolefins und/oder Polyamides zu dem zu verwendenden Polypropylen.
- Ganz besonders vorteilhaft zu verwendende thermoplastische Polymere sind modifiziertes Polyolefin, Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Polyarylsulfide und Polyacetale, sowie Blends und Legierungen aus Polypropylen mit mindestens einem der vorgenannten ganz besonders vorteilhaft zu verwendenden thermoplastischen Polymer.
- Als Polyacetale (POM) können in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden Polyoxymethylen Homo- oder Copolymere. Homopolymere des

- Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann insbesondere auch das sogenannte Rohpolymerisat eingesetzt werden. Dies ist das Reaktionsprodukt aus der kationischen Polymerisation von Trioxan und einem oder mehreren Comonomeren unter Verwendung von bekannten Initiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern.
- 10 POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten
- 15 Katalysatoren. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Bortrifluorid und Trifluormethansulfonsäure.
- Im Rahmen der Erfindung werden POM-Copolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 mol-% an
- 20 wiederkehrenden Einheiten der Formel III



III

- enthalten, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen
- 25 und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel IV



IV

wobei R^1 bis R^5 und n die obengenannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan,

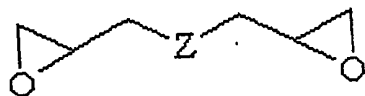
5 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Poly-

formale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch

10 Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel V



V

wobei Z eine chemische Bindung, $-O-$ oder $-ORO-$ ($R=C_1-$ bis C_8 -Alkylen oder C_2- bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie

Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol,

20 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

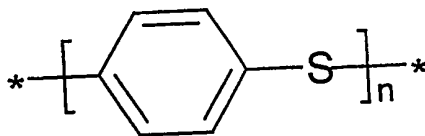
- Die bevorzugten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5 000 bis 200 000, vorzugsweise von 7 000 bis 150 000. Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.
- 5 Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 1 bis 50 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ (ISO 1133).

Erfindungsgemäß können die an sich bekannten thermoplastischen Polyarylsulfide eingesetzt werden. Geeignete Materialien werden zum Beispiel beschrieben in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, 27. Ausgabe, auf den Seiten 495 bis 498, worauf Bezug genommen wird. Besonders vorteilhaft ist

10 Polyphenylensulfid, PPS.

- Polyarylsulfide können über dihalogenierte aromatische Verbindungen hergestellt werden. Bevorzugte dihalogenierte aromatische Verbindungen sind p-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, 2,5-Dichlortoluol, p-Dibrombenzol, 1,4-Dichlornaphthalin, 1-Methoxy-2,5-dichlorbenzol, 4,4'-Dichlorbiphenyl, 3,5-Dichlorbenzoesäure, 4,4'-Dichlordiphenylether, 4,4'-Dichlodiphenylsulfon, 4,4'-Dichlordiphenylsulfoxid und 4,4'-Dichlordiphenylketon. Andere halogenierte Verbindungen wie beispielsweise trihalogenierte Aromaten können in geringen Mengen eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Polymeren gezielt zu beeinflussen.
- 15

- 20 Erfindungsgemäß wird als Polyarylsulfid bevorzugt Polyphenylensulfid eingesetzt. Polyphenylensulfid (PPS), ist ein teilweise kristallines Polymer mit der allgemeinen Formel VI:



VI

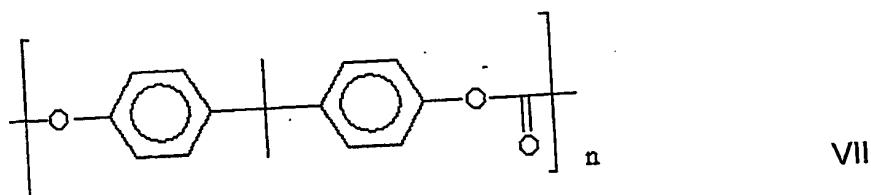
- wobei $n > 1$ ist und das Polymer mindestens eine Molmasse (M_w) von größer 200 g/mol besitzt.
- 25

Die verwendbaren Polyestermaterialien sind meist thermoplastische Polyester, die polymerisierte Einheiten enthalten, die abgeleitet sind von Estern mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure und von mindestens einem aliphatischen Diol, insbesondere Ethylenglycol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol, oder welche polymerisierte Einheiten von Tetrahydrofuran enthalten. Beispiele geeigneter Polyester gemäß der Erfindung sind beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., ed. Barbara Elvers, Vol. A24, Polyester section (Seiten. 227 - 251) VCH Weinheim-Basel-Cambridge-New-York (1992), worauf Bezug genommen wird. Insbesondere vorteilhaft sind Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Copolyester, die Butylenterephthalateinheiten und Butylenisophthalateinheiten enthalten.

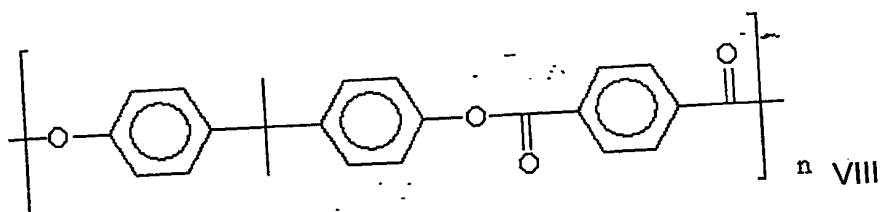
Die Polyester können auch modifiziert sein indem bei der Polykondensation kleine Mengen an aliphatischen Dicarbonsäuren zugesetzt wurden, wie zum Beispiel Glutarsäure, Adipinsäure oder Sebazinsäure, oder indem Polyglycole zugesetzt wurden, wie beispielsweise Diethylenglycol oder Triethylenglycol, oder andere höhermolekulare Polyethylenglycole. Die Polyester können außerdem andere polymerisierte Einheiten enthalten, die von Hydroxycarbonsäuren abgeleitet sind, insbesondere von Hydroxybenzoesäure oder von Hydroxynaphthalincarbonsäure.

Polycarbonate sind bekannte Materialien und beispielsweise beschrieben in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Ausgabe 1998, Hanser Verlag, Seiten 479 bis 485, worauf Bezug genommen wird. Polycarbonate können zum Beispiel hergestellt werden durch Reaktion von Bisphenol A mit Phosgen, oder Schmelzkondensation von Diphenylcarbonat mit Bisphenol A. Mögliche Comonomere sind auch Bisphenol TMC und Bisphenol S (Dihydroxydiphenylsulfid). Die Flammwidrigkeit derartiger Materialien kann verbessert werden durch Verwendung halogenerter Bisphenolderivate, insbesondere von bromierten Bisphenolderivaten.

Geeignete Polycarbonate haben meist die allgemeine Formel VII



5 und können auch wiederkehrende Einheiten der Formel VIII



enthalten, wobei n größer ist als eins, vorzugsweise zwischen 2 und 10.000.

Besonders bevorzugt liegt n in einem Bereich, so daß das mittlere Molekulargewicht

10 des Polymeren 30.000 g/mol nicht übersteigt.

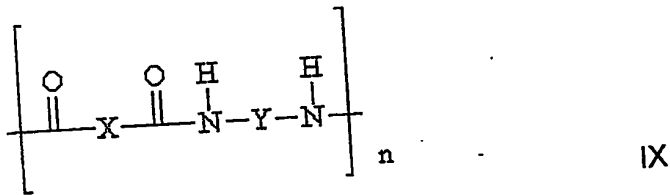
Die Materialien können auch Bisphenoleinheiten enthalten, welche substituiert sind am aromatischen Ring, beispielsweise mit Brom, oder die unterschiedliche aliphatische Reste an demjenigen Kohlenstoffatom tragen, welche die beiden aromatischen Ringe verbinden (Bisphenol TMC -haltige Materialien),

15 oder deren aromatische Ringe mit einem Heteroatom verbunden sind, beispielsweise Schwefel (Bisphenol S -haltige Materialien).

Die gemäß der Erfindung geeigneten Polyamide sind beispielsweise

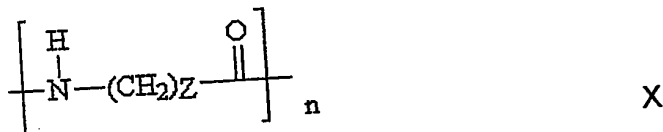
20 beschrieben in Sächting, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Ausgabe 1998, Hanser Verlag, auf den Seiten 465 bis 478, worauf Bezug genommen wird.

Polyamide haben üblicherweise die allgemeine Formel IX



- wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und ein aromatisches oder aliphatisches Radikal sind. Die aromatischen Radikale sind meist in meta oder para-Position substituiert. Die aliphatischen Radikale sind meist linear und unverzweigt oder aber zyklisch, obwohl solche Materialien prinzipiell zugänglich und verwendbar sind. Vorzugsweise sind die aliphatischen Radikale lineare, unverzweigte Radikale mit 4 bis 13 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Materialien in welchen X ein lineares, aliphatisches Radikal mit 4, 7, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen ist und in welchen Y ein lineares, aliphatisches Radikal mit 4 oder 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung bedeutet X einen Phenylrest welcher in meta oder para-Position substituiert ist und wobei Y ein lineares, aliphatisches Radikal mit 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder wobei Y ein 2,2-Dimethyl-4-methyl-hexylrest ist.
- n ist größer als eins, vorzugsweise zwischen 2 und 1000, insbesondere zwischen 80 und 100.

Weitere vorteilhafte Polyamide haben die allgemeine Formel X



- 20 worin Z 5, 10 oder 11 bedeutet und n größer ist als eins, vorzugsweise zwischen 2 und 1000, insbesondere zwischen 80 und 100.

Die Eigenschaften sowie die Herstellung derartiger Materialien sind dem Fachmann bekannt. Besonders bevorzugte Beispiele sind Polyamide, die erhalten werden durch Polykondensation von Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 1,4-Cyclohexyldicarbonsäure mit einem Diamin, wie Ethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin oder m-Xyloldiamin, Polyamidverbindungen

erhalten durch Polymerisation von cyclischem Lactam, wie Caprolactam oder Lauro lactam und Polyamide erhalten durch Copolymerisation von cyclischem Lactam und einem Dicarbonsäuresalz mit einem Diamin. Vorteilhaft sind Nylon 6 (Polyamid 6), Nylon 66 (Polyamid 66) und deren Copolymere.

5

Als Verstärkungsfasern eingesetzt werden können vorteilhaft Mineralfasern, wie beispielsweise Fasern aus Talkum oder Wollastonit, Metallfasern, Glasfasern, Whiskers, Polymerfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, organische Hochmodulfasern, Titanatfasern, insbesondere Kaliumtitanatfasern.

10

Erfindungsgemäß werden bevorzugt Glasfaser verwendet. Bei Glasfasern werden gewöhnlich Bündel mit einem Faserdurchmesser von 8 μm bis 25 μm und einem Gewicht von 500 g bis 4400 g pro 1000 m verwendet. Diese Fasern können modifiziert oder unmodifiziert sein. Modifiziert sind diese Verstärkungsfasern mit einer Schlichte versehen, oder sie wurden chemisch behandelt, um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Zur Behandlung von Glasfasern dienen meist organische Silane, insbesondere Aminosilane. Im Einzelnen können als beispielsweise als Aminosilane eingesetzt werden 3-Trimethoxysilylpropylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxy-silan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin.

15

20

Außerdem vorteilhaft verwendbar sind Schichten, die auf Polyurethanen basieren.

25

Die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur kann erfindungsgemäß ein Glasfaserbündel sein, welches mit einer oder mehrerer Schichten des Matrixpolymeren ummantelt ist, so daß die Fasern nicht imprägniert sind und erst bei der Verarbeitung, beispielsweise im Spritzguß, eine Mischung der Fasern und des Matrixpolymeren eintritt. Vorteilhaft sind die Fasern jedoch mit dem Matrixpolymeren imprägniert.

30

Gemäß der Erfindung wird die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur vorteilhaft nach dem Pultrusions-Verfahren hergestellt, wobei

- I) Faserbündel durch eine flache Düse, die mit einer Schmelze aus mindestens einem thermoplastischen Kunststoff und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gefüllt ist, geführt werden,
- II) die eingetauchten Faserbündel über eine Formdüse geführt werden,
- III) die Faserbündel gekühlt werden,
- IV) die Faserbündel nachgeformt werden und
- V) die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Die Imprägnierung der Faserbündel mit dem Matrixpolymeren, wie beispielsweise durch Pultrusion in Schritt I) des obigen Verfahrens, kann auch nach anderen geeigneten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann die Faserimprägnierung mit einem Verfahren durchgeführt werden, bei dem das Faserbündel von einem Matrixwerkstoff durchtränkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Faserbündel auf eine Trageeinrichtung aufgelegt wird und daß die Trageeinrichtung zusammen mit dem aufliegenden Faserbündel an einer Imprägniereinrichtung vorbeigeführt wird. Ein solches Verfahren ist in EP 756 536 beschrieben.

Die Imprägnierung der Faser kann außerdem nach einem Verfahren erfolgen, bei dem unter Verwendung eines Plastifizierextruders, bei dem ein Faserstrang über Führungsgatter und Vorwärmeinrichtung geführt in einer Imprägniervorrichtung mit flüssigem Kunststoffilm benetzt wird und anschließend in den Plastifizierextruder eingeführt, darin die einzelnen Fasern zerschnitten und vermischt und als weiterverarbeitbare faserverstärkte Kunststoffmasse ausgetragen wird, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) der Faserstrang wird über Beschichtungsdüsen in die Zuführöffnung des Plastifizierextruders vorzugsweise parallel zu den Extruderachsen und annähernd tangential auf eine Extruderwelle und um die Extruderwellen vortreibend aufgewickelt, sowie in Zylinderbohrungen von im Durchmesser um mindestens die vierfache Stärke des Faserstranges vergrößerte Schneckenzyylinder eingezogen,

- b) in der Zuführöffnung erfolgt dabei auf eine Flachseite des Faserstranges das Aufbringen eines Kunststofffilms aus der rechten Beschichtungsdüse direkt, während auf die zweite Flachseite das Aufbringen indirekt durch Einpressen des Faserstranges in den vorher aus der linken Beschichtungsdüse auf die Schneckenwelle aufgetragenen flüssigen Kunststofffilm erfolgt dabei wird der Faserstrang innerhalb einer Einzugs- und Imprägnierstrecke mit den einzelnen endlosen Fasern an den Extruderwellen einreibend bzw. durchreibend an beiden Flachseiten mit den flüssigen Kunststofffilmen benetzt bzw. getränkt und
- 5 c) anschließend werden die mit Kunststoff durchimprägnierten bzw. durchtränkten Einzelfasern bzw. der Faserstrang aus der Einzugs- und Imprägnierstrecke über eine Schneidkante in die im Durchmesser verkleinerten Schneckenzyylinder in eine kurze Austrag- und Förderstrecke geführt und hierbei in weitgehend vorbestimmte Längen zerschnitten.

Ein solches Verfahren ist zum Beispiel beschrieben in DE 198 36 787.

- 15 Bei den beschriebenen erfindungsgemäßen umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahren wird eine stäbchenförmige Struktur mit einer bestimmten Form erhalten. Die stäbchenförmige Struktur weist eine Länge von 3 mm bis 100 mm, bevorzugt von 4 mm bis 50 mm und besonders bevorzugt von 5 mm bis 15 mm auf. Die stäbchenförmige Struktur, auch als Granulat bezeichnet, weist im Allgemeinen einen Durchmesser von 1 mm bis 10 mm, von 2 mm bis 8 mm und besonders bevorzugt von 3 mm bis 6 mm auf.

- Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren vorgesehen, wobei die Komponenten im Extruder gemischt werden, die Verstärkungsfasern durch die Schmelze benetzt und das gewonnene Material anschließend granuliert wird. Das so gewonnene Granulat kann mit Farbstoff und/oder Pigment vermischt werden und bei einem weiteren
- 25 Verarbeitungsprozeß zum Bauteil verarbeitet werden.
- Die langfaserverstärkten thermoplastische Kunststoffstruktur wird auch erfindungsgemäß nach dem Compoundierverfahren oder nach dem Direktverfahren hergestellt. Besonders vorteilhaft wird nach dem Direktverfahren keine

stäbchenförmige Struktur erhalten, die in einem weiteren Verfahrensschritt zu einem geformten Gegenstand geformt werden muß, sondern der geformte, mit langen Verstärkungsfasern (die Verstärkungsfasern haben hierbei eine Länge von 3 bis 3 100 mm) verstärkte geformte Gegenstand, wird direkt aus Verstärkungsfasern und dem Matrixpolymeren erhalten, welches den Katalysator erhält.

Erfindungsgemäß wird ein geformter Gegenstand aus dem geschmolzenen, gegebenenfalls gefärbten langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffgranulat in an sich bekannter Weise, wie Spritzguß, Extrusion, Blasformen oder Plastifizierpressen geformt.

Die Struktur der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstruktur ist erfindungsgemäß stabförmig, streifenförmig, bandförmig oder flächenförmig. Bevorzugt ist die Stabform, die erhalten wird, in dem die Oberfläche der Faser, daher der zusammengesetzten gebündelten Faser, kontinuierlich parallel angeordnet mit einem thermoplastischen Kunststoff zu einem Strang beschichtet werden und dann auf die benötigte Länge geschnitten werden.

Erfindungsgemäß können alle Komponenten, ausgenommen die Verstärkungsfasern, in einem Knetter oder einem Extruder schmelzegemischt werden. Die Temperatur wird auf 5 °K bis 100 °K, bevorzugt auf 10 °K bis 60 °K oberhalb der Schmelztemperatur des höher schmelzenden Polymers eingestellt. Die Schmelzemischung ist nach einer Zeit von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 1 Minuten bis 10 Minuten abgeschlossen.

Die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur kann auch derart beschaffen sein, daß die Fasern im Wesentlichen von einem thermoplastischen Kunststoff bzw. einem Blend benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstruktur von einer anderen Komponente, vorzugsweise einem unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoff oder einem Blend ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind. Eine derartige Struktur kann beispielsweise nach einem Verfahren hergestellt werden, welches in US 6090319 beschrieben wurde. Eine solche langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur kann hergestellt werden, indem

- nach der Faserimprägnierung nach einem der oben beschriebenen Verfahren der imprägnierte Faserstrang kontinuierlich aus der Vorrichtung zur Imprägnierung herausgezogen wird;
- das zur Ummantelung der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoff-Struktur vorgesehene Material kontinuierlich aufgeschmolzen und im plastischen Zustand in und der Länge nach durch eine verlängerte Preßform mit einer vollständig offenen, rohrförmigen Passage, in der sich das zur Ummantelung der Kunststoffstruktur vorgesehene Material befindet, hindurchgepreßt wird;
- kontinuierlich der imprägnierte Faserstrang in die erwähnte verlängerte Preßform hinein und hindurch befördert wird, während gleichzeitig das zur Ummantelung des imprägnierten Faserstranges vorgesehene Material hindurchgepreßt wird;
- der imprägnierte Faserstrang mit dem geschmolzenen, zur Ummantelung der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoff-Struktur vorgesehenen Material in Kontakt gebracht und beschichtet und eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoff Struktur erhalten wird, bei der die Fasern im Wesentlichen nur von einer der Komponenten benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoff-Struktur von der jeweils anderen Komponente ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind;
- die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur aus der Preßform kontinuierlich entfernt wird; und
- die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Bei Anwendung diese Verfahrens werden die Verstärkungsfasern nach einem bekannten Verfahren, vorzugsweise nach dem Pultrusionsverfahren, mit einer der Komponenten imprägniert, die gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten kann. Die erhaltene Struktur wird anschließend mit der anderen Komponente beschichtet, die jeweils auch einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

Bevorzugt werden die Verstärkungsfasern mit der Komponente benetzt, die vorteilhaft den Katalysator enthält, und der entstehende Strang wird anschließend mit der anderen Komponente umhüllt, wobei auch diese Komponente weitere

Zusatzstoffe enthalten kann.

Vorteilhaft enthalten die hier räumlich von einander getrennten Komponenten unterschiedliche weitere Zusatzstoffe.

- 5 Erfindungsgemäß wird die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur zur Herstellung von Formteilen verwendet. Die Formteile, herstellbar aus der erfindungsgemäßen langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstruktur, weisen hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere hervorragende Schlagzähigkeit, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Verformbarkeit auf. Durch den geringen Verzug besitzen die Formteile außerdem eine verbesserte
- 10 Paßgenauigkeit. Die Formteile können durch die bekannten Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise durch Spritzguß, Preßformen, Blasformen aus den erfindungsgemäßen langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstrukturen hergestellt werden.
- 15 Die langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur gemäß der Erfindung kann optional weitere Additive in Mengen von meist bis zu 40 Gew.-% einzeln oder als Gemisch enthalten. Einsetzbar sind beispielsweise mineralische Füllstoffe, Formaldehydfänger, tribologische Hilfsmittel, sterisch gehinderte Phenolverbindungen, Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate,
- 20 Lichtstabilisatoren, Ruße wie zum Beispiel Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Entformungshilfen, Stoffe zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, Antistatika, Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-Terpolymere oder Talk, Farbmittel wie anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder organische Pigmente und
- 25 Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone, Gleitmittel wie Seifen und Ester, Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- α -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen, ultrahochmolekulares Polyethylen, Paraffine fest und flüssig, Stearinsäuren und
- 30 thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere wie EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuke), Polyesterelastomere, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polystyrol,

Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymere, (E/GMA), Ethylen-Glycidylmethacrylat-Methylacrylat-Terpolymere (E/GMA/MA), Copolymere des Ethylens mit (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden. Als mineralische Füllstoffe einsetzbar sind vorteilhaft Kreide, Calciumcarbonat, Glaskugeln, hohle Glaskugeln,

5 Talkum, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit. Weitere vorteilhafte Additive sind auch Schlagzähmodifikatoren. Durch die Katalysatoren gemäß der Erfindung kann außerdem die Verträglichkeit und Dispergierfähigkeit der weiteren Additive im Matrixpolymeren verbessert werden, was in höheren Schlagzähigkeiten resultiert.

10 Dies geschieht indem "in-situ", also während des Schmelzeknetvorgangs eine Kopplungsreaktionen zwischen dem Polyacetal und verfügbaren Funktionalitäten des Schlagzähmodifikators katalytisch begünstigt wird und damit sozusagen ein Blockcopolymer entsteht, das als Verträglichkeitsmacher über die Phasengrenzfläche hinweg die thermodynamische Mischbarkeit und damit die

15 Verträglichkeit innerhalb der Mischung verbessert.

Schlagzähmodifikatoren werden eingesetzt in Mengen von 5 Gew.-% - 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

Als Schlagzähmodifikator einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte

20 Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfropfcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur).

Als Formaldehydfänger können vorteilhaft eingesetzt werden 0.01 – 1.0 Gew.-%, bevorzugt 0.03 – 0.3 Gew.-%, eines zyklischen Stabilisators, der mindestens ein

25 Stickstoffatom in Ring enthält. Beispiele sind Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin, Purin, Indol, Carbazol, Tryptophan, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und ihre Derivate. Vorteilhaft sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer

30 Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte

Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel

5 Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-

10 Formaldehydcondensate und Methyolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methyolmelamin, Melamin-Formaldehydcondensate und Allantoin. Die zyklischen Stabilisatoren, die mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthalten, können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Weiter vorteilhaft als Formaldehydfänger eingesetzt werden können 0.001-0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure. Vorteilhaft sind Salze von Fettsäuren,

15 insbesondere Salze von höheren Fettsäuren mit 10 – 32 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 14– 32 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Salze der Montansäuren und Stearinsäure. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere

20 Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt sind Magnesium und Calcium, zum Beispiel Calciumstearat. Ganz besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat. Formaldehydfänger können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Die sterisch gehinderten Phenolverbindung, kann in Mengen von 0.0 bis 2.0 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 1.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.2 bis 1.0 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele solcher Verbindungen sind Pentaerithrityl-tetrakis -[3-

25 (3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-

30 (3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

Stabilisatoren aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate können in einer Menge von 0.0 – 1.0 Gew.-%, bevorzugt 0.0 – 0.8 Gew.-%, enthalten sein. Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als Tinuvin 234 (Firma Ciba Geigy) im

5 Handel erhältlich ist.

Als Lichtstabilisator können beispielsweise 0.0 – 0.8 Gew.-%, bevorzugt 0.0 – 0.5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0.4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten sein. Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Geigy) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Geigy).

15 Die erfindungsgemäßen langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstrukturen zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit aus. Dabei verbessert sich die chemische Anbindung und damit die Verträglichkeit der Verstärkungsfasern mit dem Matrixpolymeren. Weiter zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch eine geringe Schädigung bzw. Zersetzung des Matrixpolymeren, geringere Emissionen und eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Medien aus.

20 Durch die verbesserte Anbindung kann auch der Einsatz verschiedener Fasertypen mit unterschiedlichen Schlichte- und Haftvermittleradditiven zu sehr guten mechanischen Eigenschaften führen, die bei Verwendung von borhaltigen Haftvermittlern nicht zugänglich wären. Die Vorteile der Erfindung liegen insbesondere in der geringen Zersetzung des Polyacetals, der höheren Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, geringer Emissionsneigung, hohen Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit, besserer Beständigkeit bei Medienkontakt und der Wirkung des Katalysators unabhängig von

30 der Fasertype / Schlichte.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann illustrieren und weitere vorteilhafte Ausführungen offenbaren, ohne jedoch den Schutzbereich einzuschränken.

- 5 Als Zusatzstoffe wurden Glasfasern verwendet. Die untersuchten langfaserverstärkten Polyacetal-Kunststoffstrukturen wurden nach dem Pultrusionsverfahren hergestellt. Dazu wurde eine Reihe von Glasfaser Bündel (E-Glas, direkt roving 2200 tex, Star*Rov 860, Hersteller: Johns Manville, Engineered Products Group, Denver, CO, USA) bei kontinuierlichem Abwickeln erhitzt und dann
- 10 durch eine Schmelzdüse geleitet. Die Schmelzdüse war befüllt mit einer Schmelze aus einem Polyacetal-Kunststoff. Die Bestandteile der Schmelze wurden zuvor in einem Extruder im Gewichtsverhältnis, wie in Tabelle 1 angegeben geschmolzen. Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform 52021 von Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 1,41 Gew.-% einer Mischung
- 15 enthaltend Melamin, Nukleierungsmittel und Antioxidans eingesetzt. Die Glasfaserbündel wurden in den geschmolzenen Kunststoff in der Schmelzdüse getaucht. In diesem Schritt wurde der Anteil der Glasfaserbündel auf 40 Gew.-% eingestellt, in dem die Abzugsgeschwindigkeit der Glasfaserbündel und die Zugabemengen an geschmolzenen Polyacetal-Kunststoff geregelt wurden. Die
- 20 Glasfaserstränge wurden ausführend aus der Schmelzdüse durch eine Formdüse und eine Formrolle geführt und abgekühlt. Dann wurden die Stränge mit einem Stranggranulator auf eine stäbchenförmige Struktur von 10 mm Länge geschnitten.

- Die Versuche 1 bis 2 sind Vergleichsbeispiele. Die Beispiele gemäß der Erfindung
- 25 sind 3 und 4. In Versuch 1 wurde kein Katalysator eingesetzt. In Versuch 2 wurde Borsäure eingesetzt. In Versuch 3 wurde Ethyltriphenylphosphoniumbromid, in Versuch 4 Tetra-n-butyltitanat(IV) als Katalysator verwendet.
- Die Mengen in der Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m², TS wird
- 30 in %, 155°C Test in ppm/h (ppm Formaldehyd pro Stunde) angegeben.
- Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten

Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.

- 5 Die Werte für den 155°C Formaldehyd-Abbau werden durch Erhitzen einer Probe auf 155°C bestimmt. Dabei wird die Formaldehyd-Emission aus dem Polyacetal ermittelt, indem der Formaldehyd mit Inertgas aus dem Probenraum ausgetragen wird. Das Formaldehyd-beladene Inertgas perlt durch eine Natriumsulfitlösung. Dabei reagiert Formaldehyd mit Natriumsulfit unter Freisetzung von Natronlauge.

- 10 $(\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH})$: Die entstandene Lauge wird mit Säure titriert.

Die thermische Stabilität der Polyacetalschmelze wird dadurch bestimmt, dass die Probe für 2 Stunden auf 230°C unter Luft erhitzt wird. Der Gewichtsverlust wird in Prozent vom Ausgangsgewicht angegeben.

- 15 Die Tabelle 1 enthält die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.

Durch den Einsatz der Katalysatoren konnten die mechanischen Kennwerte, wie die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und noch signifikanter die schlagmechanischen

- 20 Eigenschaften, insbesondere die Kerbschlagzähigkeit, noch deutlicher die Schlagzähigkeit verbessert werden. Daneben zeichnen sich die verwendeten Katalysatoren durch eine geringe thermische Schädigung des Polyacetals (niedriger TS-Wert, hohe thermische Stabilität) aus.

- 25 Insbesondere Beispiel 3 mit 0,005 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr niedriger Schädigung des Polyacetals und niedrigen Formaldehyd-Emissionen (155°C Formaldehyd-Abbauwert) aus.

Im Vergleich zu Borsäure sind höhere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Schlagzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten bei niedrigerem Schädigungsgrad des

- 30 Polyacetals zugänglich, wie in Beispiel 3 zu sehen.

Tabelle 1

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	1	2	3	4
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	58,5900	58,5600	58,5850	58,4900
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	40	40	40	40
Borsäure	Gew.-%		0,03		
P(Ph)3EtBr	Gew.-%			0,005	0,10
n-Butyl titanat (IV)	Gew.-%				13474
Zug-E-Modul	MPa	12987	13845	14056	113
Zugfestigkeit	MPa	108	159	192	1,1
Bruchdehnung	%	1,2	1,6	2,0	31
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	22	42	66	25,0
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	15,9	24,8	25,9	
Thermische Stabilität (230°C)	%		5,6	3,0	
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h		33	9	

Patentansprüche

1. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur, wobei die Länge der Verstärkungsfasern mit der Länge der Struktur übereinstimmt, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur 0,00001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% eines Katalysators enthält, der eine chemische Reaktion zwischen dem Matrixpolymeren und der Oberfläche der Verstärkungsfasern katalysiert, und wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.
2. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach Anspruch 1, enthaltend 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren; 10 Gew.-% - 80 Gew.-% Verstärkungsfasern; 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% eines Katalysators, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.
3. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katalysator eine Lewis-Säure ist.
4. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katalysator mindestens ein Titanat, Zirconat, Phosphoniumsalz, Phosphan, quartäres Ammoniumsalz, Sulfoniumsalz, enthält.
5. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei als Verstärkungsfasern Mineralfasern, Glasfasern, Whiskers, Polymerfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, organische Hochmodulfasern, Titanatfasern, Kaliumtitanatfasern, einzeln oder als Mischung enthalten ist. Zusatzstoff mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern, Schlagzähmodifikator, einzeln oder als Mischung, enthalten ist.
6. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei als thermoplastisches Polymer modifiziertes Polyolefin, Polyolefin, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polycarbonat, Polyether, Polythioether, Polyarylsulfid, Polyacetal, einzeln oder als Gemisch, enthalten ist.

7. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Verstärkungsfasern eine Länge von 3 mm bis 100 mm besitzen.
8. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei als Katalysator Ethyltriphenylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Triphenylphosphan, n-Butyltitanat, einzeln oder als Mischung enthalten ist.
9. Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Verstärkungsfasern chemisch behandelt wurde um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern, vorteilhaft mit mindestens einem organischen Silan, insbesondere mindestens einem Aminosilan, im Einzelnen mit 3-Trimethoxysilylpropylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxy-silan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin oder einer Mischung daraus, und/oder wobei der Zusatzstoff mit einer Schlichte versehen ist, die auf Polyurethan basiert.
10. Ein geformter Gegenstand, herstellbar aus einer langfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

Zusammenfassung

Langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine langfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffstruktur enthaltend 0,00001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% einer Substanz, die eine chemische Reaktion zwischen dem Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, die das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist. Die Formmassen gemäß der Erfindung weisen verbesserte mechanische
- 10 Eigenschaften auf.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.